

计算机在材料关系、晶体结构研究和 新材料探索中的应用*

饶光辉 梁敬魁

(中国科学院物理研究所, 北京 100080)

摘要 现代材料科学研究的一个显著特征,就是充分应用现代计算机和计算技术,向更高层次的科学化迈进.文章介绍了目前计算机在无机材料关系、晶体结构研究及新材料探索中的一些应用.

关键词 计算机应用, 关系, 晶体结构, 新材料探索

Abstract A prominent characteristic of materials research today is the widespread use of modern computer techniques. We address here with examples some computer applications in studies of phase relations, crystal structure and the exploitation of smart materials.

Key words computer application, phase relation, crystal structure, novel materials

材料是现代文明三大支柱(能源、信息、材料)之一,是人类文明的基础.材料的种类和性能的优劣直接影响着科学技术发展的深度和广度.

相图与晶体结构的研究是材料科学重要的基础研究工作.相图是体系在热力学平衡状态下,物相与组分、温度、压力等外界条件的相互关系的几何描述.物质的晶体结构是组成物质的原子、分子或基团在三维空间的分布.物质的晶体结构与其物理、化学性能密切相关.宏观性能取决于微观结构.材料相图和晶体结构的研究,有助于人们从微观和热力学的角度揭示材料物性的机制,为材料合成、晶体生长、性能改善及新材料探索提供科学依据.而新型功能材料的探索是材料科学研究的永恒主题.

现代材料科学研究的一个突出特征,就是密切结合基础科学和现代技术的发展,向更高层次的科学化迈进.随着计算机和计算技术的发展和广泛应用,计算机在自然科学研究的各个领域发挥了重要作用.材料科学研究也不例

外.计算机不仅被用于设备的在线控制、实验数据的自动采集和分析处理,而且还应用于对实验过程进行模拟和辅助设计,对材料性能进行预测,指导材料性能改善和新材料探索的研究工作.计算机的广泛应用不仅能节省大量人力物力,而且还可以克服经验的禁锢和极端实验条件的限制,获得新颖的结果,加速材料研究的科学化进程.本文将举例介绍目前计算机在无机材料关系、晶体结构研究及新材料探索中的一些应用.

1 相图测定与热力学计算

二元凝聚态相图通常由液相线、固相线和相变线构成.实验测定相图实际上就是测定这些线.原则上,物质的任何一种物理或化学性能随成分、温度等外界条件的变化都可作为相

* 1995年9月12日收到初稿,1995年12月18日收到修改稿.

图测定的依据。由于不同物质的相变速度不同,达到平衡的时间不同。因此,对于不同的体系,可以在动态或静态下进行测量和分析。测量相图的方法很多,主要有金相法、热分析法和X射线衍射法^[1]。

金相法借助光学显微镜和电子显微镜观察试样的结晶组织结构,研究试样所包含的相数(单相、多相)、性质(共晶、包晶等)及各相的含量、形状、颜色和位向等,以进一步探讨不同成分和不同条件下各个试样的相关关系;热分析法是在程序控温条件下,测量试样的相状态(包括物理和化学性质)随温度的变化;用于测定相图的X射线衍射法主要是粉末衍射法。它利用X射线衍射图谱与体系的相关关系之间的对应关系,确定试样的相组成、固溶度及相变温度等。各种方法都有其本身的灵敏度和适用范围,常常是相辅相成的。例如,测定相图的液相线和固相线用热分析法比较简单、有效;而测定固溶线等物质固态相变的行为,利用金相法和X射

线衍射法,可以获得比较满意的结果。

一般说来,相图测定的工作量较大。而且由于实验条件(高温、高压、极低温、微重力及放射性等)的限制,使相图的准确测定十分困难,甚至无法实现。原则上,若已知描述体系的热力学函数,则可利用相平衡条件(自由能最小或任一组元在各个相中的化学势相等),计算出所需的相图。然而,目前热力学数据还很不完备且准确度不高,纯粹依靠计算相图显然无法满足材料科学研究的需求。利用实验容易测定的可靠结果,结合已知热力学数据,拟合出与相图自相一致的热力学函数,用以计算多元体系及极端条件下的相图,则可以克服实验测定相图工作量和难度大以及热力学数据不够准确或不足的困难,提高效益。用实验测定与热力学计算相结合的方法构筑相图是一种行之有效的途径。计算相图已成为材料科学领域的一个重要分支。

偏硼酸钡低温相(β -BaB₂O₄)是我国首先

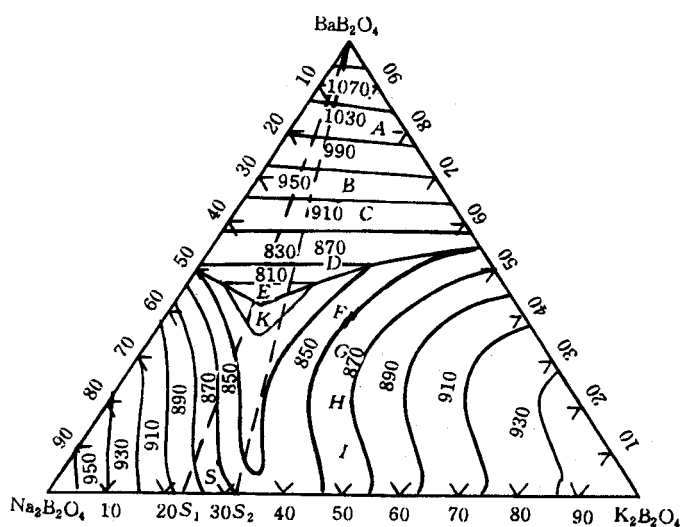


图1 BaB₂O₄ - Na₂B₂O₄ - K₂B₂O₄ 三元系计算相图

(实验值: A——1001℃, B——934℃, C——894℃, D——829℃, F——844℃, G——859℃, H——851℃, I——860℃。实验点位于过BaB₂O₄端且Na₂B₂O₄:K₂B₂O₄=1:1的截面上。E为共晶点, S₁, S₂为在共晶温度时所对应的富Na₂B₂O₄及富K₂B₂O₄的二元固溶体, K为与二元调幅分解临界点S平衡的液相点)

发现的优异紫外倍频材料。但它在920℃发生同质异构相变,使得优质 β -BaB₂O₄单晶的生

长非常困难。目前主要通过选择合适助熔剂来降低共晶温度,扩大 β -BaB₂O₄单晶生长的温

度和成分范围,获得优质单晶.我们用实验方法测定了一系列含 BaB_2O_4 的二元相图,通过对这些相图进行热力学自相一致性优化,获得二元系的热力学函数,再将它们延拓到三元系,计算出 $BaB_2O_4 - Na_2B_2O_4 - K_2B_2O_4$ 三元系相图,并得到实验证实^[2](图 1).这一相图虽然较为简单,但要准确测定晶体生长感兴趣的初晶面、二次结晶面及共晶组成、温度,工作量还是很大的.这一方法还可推广到更多元系相图的计算.这对于选择合适的助熔剂,生长优质 $\beta - BaB_2O_4$ 单晶具有明显的经济效益.

2 粉末衍射晶体结构测定的从头计算方法

在一般情况下,晶体结构的测定主要是用单晶结构分析方法.但通常合乎单晶结构分析用的单晶难以获得,且新材料研究初期及实际应用的固体材料常呈多晶状态.因此,粉末衍射法仍然是材料晶体结构测定的重要手段之一.面对竞争激烈的材料科学研究,建立和发展粉末衍射晶体结构测定的从头算法,是晶体学家和材料科学家梦寐以求的愿望.

传统的粉末衍射晶体结构分析是用尝试法.这种方法需要较多的经验,而且费时.对较复杂的结构,尝试法就变得非常困难,难以奏效.根据粉末衍射数据,用成熟的单晶结构分析方法测定晶体结构,近几年已获得极大成功^[3].从复杂氧化物到有机金属化合物,含 200 个以下原子参数的晶体结构都可用这一方法测定.用此法测定的最复杂的结构是用同步辐射和中子衍射相结合测定的 $La_3 Ti_5 Al_{15} O_{37}$ 晶体的结构,该结构为单斜晶系,空间群为 Cc ,每个单胞含 4 个化学式单位,每个不对称单胞含 60 个原子,共有 178 个待定原子参数^[4].另一种较有前途的方法,是近几年刚刚发展起来的基于最大熵原理的粉末衍射晶体结构分析从头算法.最大熵法由于其独特的优点,在粉末衍射结构分析方法中具有潜在的优势^[5,6].1993 年在中国北京召开的第 16 届国

际晶体学大会及其“粉末衍射”卫星会议都安排了这方面的大会报告,引起人们的普遍关注.

晶体学家 R. Shirley 认为^[7]:“目前粉末衍射晶体结构测定从头算法的状况与 50 年代单晶结构分析方法的状况相当”.考虑到目前计算机及计算技术的水平,实验条件和手段,以及发展和完善单晶结构分析方法过程中的经验积累都远远优于 50 年代,粉末衍射结构分析从头算法的发展、完善和广泛应用,必将比单晶结构分析法迅速得多,从而导致晶体学和材料科学研究的革命性突破.

3 新型功能材料的探索

新型功能材料的探索对国民经济的发展有直接的影响.世界各国都投入了大量的人力、物力开展新型功能材料的探索工作.尽管近几年新材料层出不穷,人们在新材料的探索及材料性能改善方面的工作主要是循着传统的尝试法(或“炒菜式”)的道路,盲目性大,效益低.使新材料的探索从低效益的尝试法走向科学的高效益的材料设计的道路是非常必要的.目前,材料设计的工作可分为两大类:归纳演绎法和从头算法.

3.1 归纳演绎法

这一方法又被称为模式识别方法.该方法是基于目前功能材料研究的大量实际工作的积累经验,找出表征材料性质的参数,以这些参数作为坐标所张成的多维空间,考察已知数据的分布规律(模式),根据这一规律预测材料的性质,达到材料设计的目的.

例如,取 2005 个具有 151 种晶型的金属间化合物的数据,在 Z_1, Z_2 (元素价电子数), R (元素原子半径比), $\Sigma\Phi, \Delta\Phi$ (元素的功函数和及差)张成的五维键参数空间中,总结化合物的形成、配比及晶型规律,据此预报并指导未知化合物的合成,成功发现了 $LaPd_5, PrPd_5, EuFe_2, EuNi_2, NdIr_3, GdIr_3$ 和 $DyIr_3$ 等一系列新的稀土金属中间相化合物^[8].

显然,当已知数据太少时,这种方法的效果

将大大降低。

3.2 从头计算法

从头计算法是先建立描述材料性质的物理模型,通过改变模型中的参数,预示材料性质的各种可能性,然后再寻找或设计实验加以验证。

早在本世纪初, Van Laar 就通过调整描述体系自由能的函数中的相互作用参数,计算出一系列二元相图,并预言了倒退固相线(retrograde solidus)的存在(图 2)。由于倒退固相线通常发生在溶解度较小的情况,早期往往被人们归结为实验误差而忽略。倒退固相线的存在过了 20 年才被 Jenkins 的实验工作所证实,引起人们对计算相图的重视。

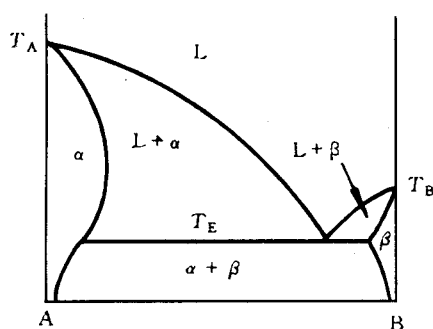


图 2 具有倒退固溶线的二元共晶体系相图

对自旋玻璃的磁性质, Sherrington 等用两个参数(J_0, J)描述通过非定域交换作用相互关联的自旋之间的 Gaussian 分布型交换作用,计算出自旋玻璃体系的磁相图(图 3),并得到

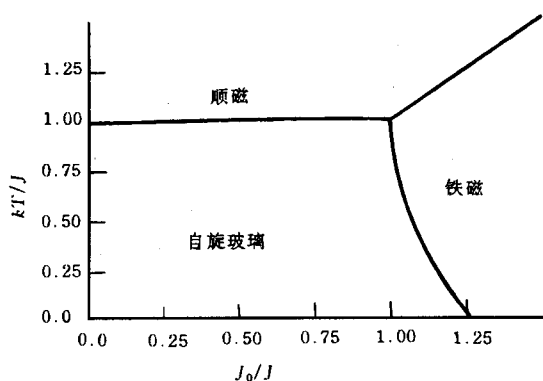
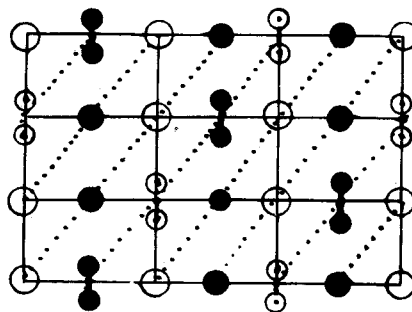
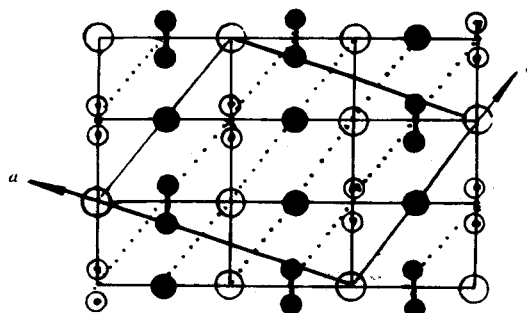


图 3 自旋玻璃、铁磁相图

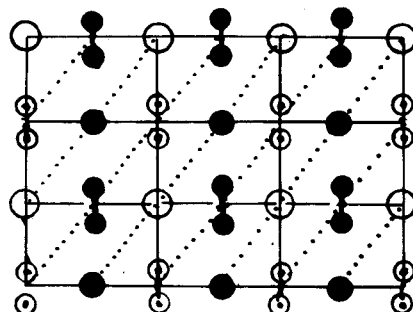
许多实验的验证。唐为华等在 $\text{La Fe}_5 \text{Al}_7$ 正交相中观察到顺磁 \rightarrow 铁磁 \rightarrow 混磁转变,并用自旋玻璃模型加以解释,由测量的 T_c, T_f 值,估算出该体系中的交换作用参数 J_0, J [9]。



(a) $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$



(b) $\text{Nd}_3(\text{Fe, Ti})_{29}$



(c) ThMn_{12}

哑铃对

$y = 0$	$y = 0$
$y = 1/2$	$y = 1/2$

Nd

图 4 2:17, 3:29 及 1:12 化合物的结构在 Ca Cu_5 结构(110)面的投影 [(b)中实线所示为 3:29 的单元投影]

对稀土永磁材料,继 $\text{Na}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 发现之后,近几年又合成了具有优异内禀永磁特性的1:12,2:17及3:29稀土过渡金属化合物及其氮(碳)化物.这些发现促进了人们对新型稀土永磁材料的探索.这些化合物的结构可认为是 CaCu_5 结构的诱导结构(图4),组成可写为: $(\text{RT}_5)_n(\text{T}_2\text{T}_5)_m$, $m/(n+m)$ 即为 CaCu_5 结构中被哑铃对(T_2)替代的R的分数, $n:m=1:1,3:2$ 和 $2:1$,分别对应1:12,3:29和2:17化合物.目前人们正致力于合成其他 n/m 值的新化合物,尤其是 $n/m < 1$ 的化合物,由于它含过渡金属多,可望具有更高的饱和磁化强度和 T_c .将 $\text{RT}_5\text{-T}_2\text{T}_5$ 作为赝二元系处理,建立该体系原子间相互作用的模型,通过计算机模拟(MC或MD)及热力学计算,确定可能存在中间相的 n/m 值及相互作用参数的范围,则可减少探索这类化合物的盲目性.相互作用参数的范围,限制了化合物的化学组成及合成条件,如2:17化合物在R-T二元系中稳定存在,1:12化合物则必须加入第三组元才能稳定,而3:29化合物不但需要加入第三组元,而且必须在1273K热处理后进行水淬才能得到,空气淬火则不能得到.这项工作具有重要的学

术意义和应用价值,是一项极为有趣、富有挑战性的研究课题.

总之,在充分利用已有实践经验、实验数据和实验手段的基础上,借助现代计算机和计算技术,用实验与理论计算相结合的方法,开展材料科学研究工作,常常具有事半功倍的效果,是现代材料科学研究的发展方向之一.

参 考 文 献

- [1] 梁敬魁,相图与相结构,科学出版社,(1993).
- [2] 饶光辉、乔芝郁、梁敬魁,中国科学(A辑),23(1993),31.
- [3] 梁敬魁、陈小龙、古元新,物理,24(1995),483.
- [4] R.E. Morris et al., *J. Solid. Stat. Chem.*, 111(1994), 52.
- [5] G. Bricogne, *Acta Cryst.*, A47(1991), 803.
- [6] C.J. Gilmore et al., *Acta Cryst.*, A47(1991), 830.
- [7] R. Shirley, *Method and applications in crystallographic computing*, ed. S. R. Hall & T. Ashida, Clarendon Press, Oxford, (1984), 411.
- [8] 陈念贻等,第七届全国相图会议论文集,上海,(1993),192.
- [9] Tang Weihua et al., *Phys. Rev. B*, 49(1994), 3864.

宇宙年龄问题*

邓 祖 淦

(中国科学技术大学研究生院,北京 100039)

摘 要 自适应光学技术的运用和空间望远镜修复的成功使人们可以观测到更遥远星系中的造父变星,并由此准确地定出这些星系离我们的距离.从这些距离可以推知哈勃常数 H_0 的值,从而估计出宇宙年龄.观测的初步结果表明,由此测得的宇宙年龄比由恒星的观测和理论得到的最老恒星年龄还低.这使得长期以来未获解决的宇宙年龄问题的矛盾变得更加尖锐.这一矛盾提示我们,在天体物理研究中,我们对一些非常重要的问题可能仍缺乏充分的了解.

关键词 星系距离,哈勃常数,宇宙年龄,宇宙学

Abstract The application of adaptive optics to astronomical observation and the

* 1996年2月27日收到初稿,1996年4月18日收到修改稿.